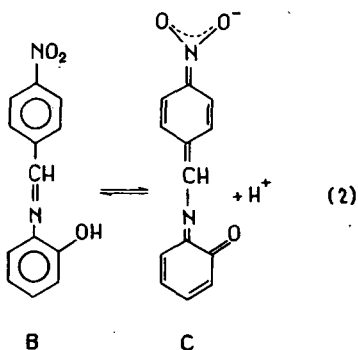
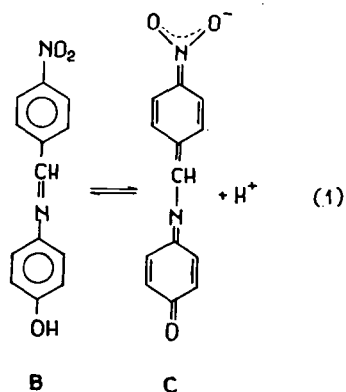


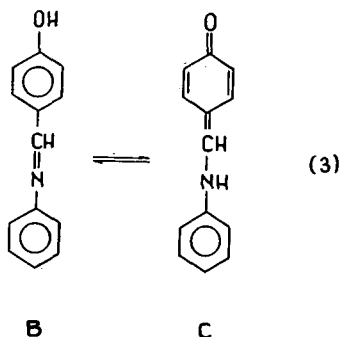
**N-(p-NITRO-BENZILIDEN)-HIDROXI-ANILINEK
BENZOID-KINOID TAUTOMERIÁJÁNAK
SPEKTROSZKÓPIAI VIZSGÁLATA**

Írta: NAGY PÁL

Korábban megállapítást nyert, hogy az aromás aldehidkomponensen o-, vagy p-helyzetben OH-csoportot tartalmazó Schiff-bázisok elnyelési színekében egy jellegzetes oldószerhatás tapasztalható, melyet a molekula benzoid-kinoid tautomeriája okoz [1—5]. Nem tapasztalható e jelenség ha az OH-csoport az anilingyűrűn van, mert ez esetben a kinoidstruktúra kialakulása nem lehetséges. Várható azonban, hogy azoknál a benzál-anilin származékoknál, melyeknél o-, vagy p-helyzetben az aminkomponensen OH-csoport, az aldehidkomponensen pedig NO₂-csoport van, szintén lehetséges a kinoidforma megjelenése (nitron-sav keletkezik) az alábbiak szerint:

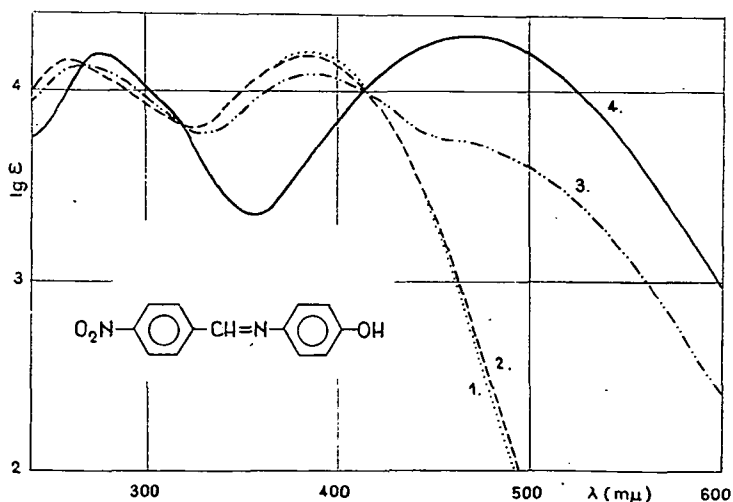


Az (1), (2) folyamatnál mind az aldehid, mind az anilingyűrű résztvesz a molekula átrendeződésében, míg a fentebb említett tautomer átalakulásnál csak az o-, vagy p-helyzetben OH-csoportot tartalmazó aldehidgyűrű:



A (3) folyamatnál híd kötésre képes oldószerek, illetve sók hatására tolódik el az egyensúly a felsőnyíl irányában [2, 6], az (1), (2) folyamatnál viszont várhatóan bázikus közeg segíti elő a (C) forma kialakulását. (3)-nál a kinoid-forma nem létező sem savas, sem lúgos közegben [7].

Az elmondottak kísérleti igazolása céljából meghatároztuk a p-nitro-benzaldehydből és o-, illetve p-hidroxianilinból keletkező Schiff-bázisok elnyelési szinképét etanol-hexán elegyben, abs. etanolban és abs. etanolos nátrium-hidroxid oldatban. (Hexánban a vizsgált vegyületek igen rosszul oldódnak, vizes közegben pedig hidrolizálnak). A mérési eredményeket az 1. 2. ábra szemlélteti.



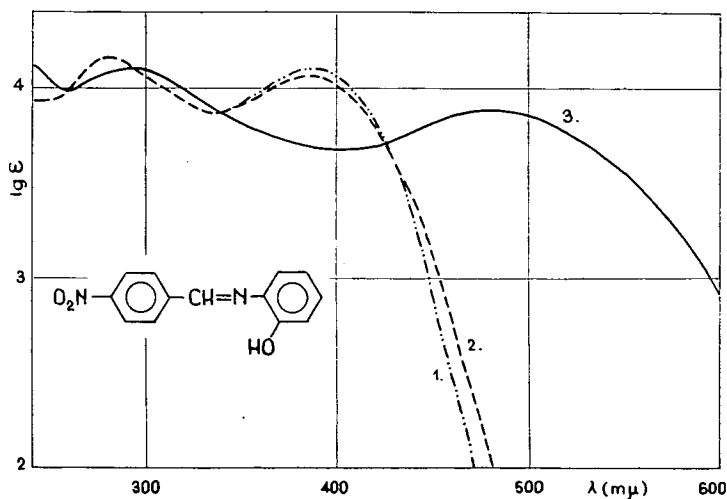
1. ábra. N-(p-nitro-benziliden)-p-hidroxianilin elnyelési görbéje 90% hexán-etanol elegyben (1.), abs. etanolban (2.), $4 \cdot 10^{-3}$ mól/lit. NaOH és $3,2 \cdot 10^{-3}$ mól/lit. benzoészav abs. etanolos oldatában (3.) és $4 \cdot 10^{-3}$ mól/lit. NaOH abs. etanolos oldatában (4.)

Lúg hatására az oldatok intenzív vörös színt mutatnak és az (1), (2) folyamatnak megfelelően lényegesen megváltozik az elnyelési görbék struktúrája az ultraibolya tartományban is. A változás analóg azzal, amit a (3) típusú folyamatok vizsgálatánál

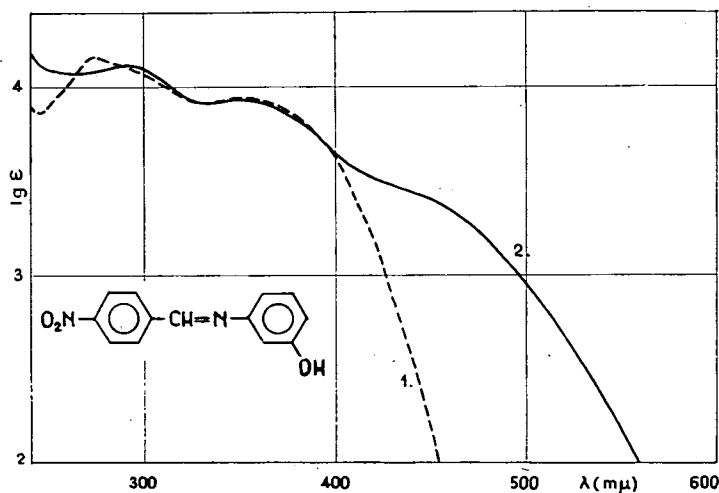
tapasztaltunk [2, 6]. A görbék jól definiált izobesztikus pontjai összhangban vannak az (1), (2) egyensúlyra vezető reakciókkal.

Meghatároztuk a p-nitro-benzál-meta-hidroxi-anilin elnyelési görbéit is (3. ábra) és a várakozásnak megfelelően, a lúgos közeg ez esetben lényegesen kisebb változást eredményez. A m-helyzetű OH-csoportnál ugyanis a kinoidstruktúra nem alakulhat ki, az elnyelési görbe kismértékű változását valószínűleg az OH-csoport H-ion vesztese okozza.

A közeg pH-jának változtatásával meghatároztuk az (1), (2) folyamat egyensúlyi állapotját. A méréseket 60% víz-etanol elegyben, konstans ionerősség mellett,



2. ábra. N-(p-nitro-benziliden)-o-hidroxi-anilin elnyelési görbéje 90% hexán-etanol elegyben (1.), abs. etanolban (2.) és $4 \cdot 10^{-3}$ mól/lit. NaOH abs. etanolos oldatában



3. ábra. N-(p-nitro-benziliden)-m-hidroxi-anilin elnyelési görbéje abs. etanolban (1.) és $4 \cdot 10^{-3}$ mól/lit. NaOH abs. etanolos oldatában

Britton—Robinson-féle puffer használatával a már korábban leírt [8] módszerrel végeztük. pH mérésre *Radelkis OP-203* típusú pH-mérőt használtunk üveg és kalomel elektródákkal. A kalibráláshoz NBS pufferoldatokat alkalmaztunk. A mért pH adatokból pa_H^* értékeket számoltunk $\varrho=0,21$ figyelembevételével, melyet GELSEMA és munkatársai mérési adataiból interpolációval nyertünk [9]. A B- és C-forma koncentrációjának meghatározását spektrofotometriás módszerrel (Spektromom 201 spektrofotométerrel) végeztük úgy, hogy az (1) folyamatnál 470 m μ -nál, a (2) folyamatnál 480 m μ -nál mértük az oldatok elnyelését. Miután a vázolt kísérleti körülmények mellett — különösen a N-(p-nitro-benziliden)-o-hidroxi-anilinnél — a hidrolízis sebessége számottevő, az extinkció csökkenését (melyet a hidrolízis okoz) határoztuk meg, majd a nulla időre extrapolált elnyelésből számítottuk ki a különböző pH-jú oldatok extinkciós koefficiensét (ϵ). A C-formára vonatkozó ϵ_c határértékeket lúgos oldatban, míg a B formára vonatkozó ϵ_B értéket 7-körüli pH-jú oldatban nyertük. Az utóbbi megegyezik a 90% hexán-etanol elegyben mért értékkel.

Az egyensúlyi állandókat a

$$K = \frac{a_\text{H}^+ [\text{C}] \gamma_{\pm}}{[\text{B}]_0 - [\text{C}]} \quad (4)$$

összefüggéssel számoltuk, amely a moláris extinkciós koefficienssekkel az alábbi formában írható fel:

$$K = \frac{a_\text{H}^+ (\epsilon - \epsilon_\text{B}) \gamma_{\pm}}{\epsilon_\text{C} - \epsilon} \quad (5)$$

A közepes aktivitási koefficiens *a Debye—Hückel*-féle elmélet szerint a

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (6)$$

egyenlettel számoltuk, ahol 60% víz-etanol elegyben, 25 C°-on $A=0,811$ és így az alkalmazott 0,06 M ionerősségnél $\gamma_{\pm}=0,6926$.

A mérési eredményeket az 1. és 2. táblázatban gyűjtöttük össze.

1. táblázat

Az (1) folyamatra meghatározott egyensúlyi állandók, 60% víz-etanol elegyben, 25°-on, 0,06 M ionerősségnél

$\epsilon_\text{c} = 17700$		$\epsilon_\text{B} = 260$
pa_H^*	ϵ	K
11,00	16 640	$1,07 \cdot 10^{-10}$
10,60	15 480	$1,19 \cdot 10^{-10}$
10,27	13 400	$1,14 \cdot 10^{-10}$
9,85	9 240	$1,04 \cdot 10^{-10}$
9,05	2 980	$1,14 \cdot 10^{-10}$

Átlag: $1,12 \cdot 10^{-10}$

2. táblázat

A (2) folyamatra meghatározott egyensúlyi állandók,
60 % víz-etanol elegyben, 25°-on, 0,06 M ionerősségnél

 $\varepsilon_c = 6100$ $\varepsilon_B = 40$

$\text{p}a_H^*$	ε	K
10,64	4550	$4,62 \cdot 10^{-11}$
10,30	3560	$4,81 \cdot 10^{-11}$
9,90	2020	$4,26 \cdot 10^{-11}$
9,68	1480	$4,51 \cdot 10^{-11}$
9,00	410	$4,50 \cdot 10^{-11}$

Átlag: $4,54 \cdot 10^{-11}$

Mint látható, a különböző pH-nál meghatározott egyensúlyi állandók kielégítő egyezést mutatnak. Feltehető, hogy a vizsgált vegyületek nem-vizes közegben végzett titrálásoknál sav-bázis indikátorként használhatók.

Összefoglalás

Kísérletileg igazoltuk, hogy a p-nitro-benzaldehidből és o-, illetve p-hidroxi-anilinból keletkező *Schiff*-bázisok lúgos közegben, proton vesztéssel kinoidstruktúrát vesznek fel. A benzoid-kinoid egyensúly helyzete az oldat pH-jának függvénye. 60% víz-etanol elegyben 25 C°-on az N-(p-nitro-benziliden)-p-hidroxi-anilin egyensúlyi állandója $1,12 \cdot 10^{-10}$, míg ugyanilyen körülmények mellett az N-(p-nitro-benziliden)-o-hidroxi-anilinra vonatkozó érték $4,54 \cdot 10^{-11}$.

IRODALOM

- [1] G. O. DUDEK, E. P. DUDEK: J. Amer. Chem. Soc., 86. 4283. 1964.
- [2] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 72. 108. 1966.
- [3] G. O. DUDEK, E. P. DUDEK: J. Amer. Chem. Soc., 88. 2407. 1966.
- [4] J. W. LEDBETTER: J. Phys. Chem., 70. 2245. 1966.
- [5] J. W. LEDBETTER: J. Phys. Chem., 72. 4111. 1968.
- [6] NAGY P.: KÖVÉR E.: Magy. Kém. Folyóirat, 77. 100. 1971.
- [7] NAGY P., Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl. 197. 1969.
- [8] NAGY P., Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl. 147. 1971.
- [9] W. J. GELSEMA, G. L. DE LIGNY, A. G. REMIJNE and H. A. BLIJLEVEN: Rec. Trav. Chim., 85. 647. 1966.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗОИД-
КИНОИДНОЙ ТАУТОМЕРИЙ
N-(p-НИТРО-БЕНЗИЛИДЕН)-ГИДРОКСИ-АНИЛИНОВ

П. Надь

Эксперименты показали, что образовавшиеся из p-нитро-бензальдегида и o- или p-гидрокси-анилина базы *Schiff* в щелочной среде образуют киноидную структуру потерей протонов. Равновесие бензоид-киноида зависит от pH раствора. В 60%-ой смеси этанол-воды с температурой 25°C постоянный равновесия N-(p-нитро-бензилиден)-p-гидрокси-анилина равен $1,12 \cdot 10^{-10}$, в то время, как при таких же условиях постоянный равновесия N-(p-нитро-бензилиден)-o-гидрокси-анилина равен $4,54 \cdot 10^{-11}$.

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER BENZOID-CHINOID-TAUTOMERIE DER N-(p-NITRO-BENZYLIDEN)-HYDROXY-ANILINE

P. Nagy

Experimentell wurde erwiesen, dass die aus p-nitro-benzaldehyd und o- bzw. p-hydroxy-anilin entstehenden *Schiff*-Basen in alkalischem Medium unter Protonenverlust Chinoidstruktur annehmen. Das Benzoid-Chinoid-Gleichgewicht ist eine Funktion des pH-Wertes der Lösung. In einem 60%-igen Wasser-Aethanolgemisch beträgt bei 25 °C die Gleichgewichtskonstante des N-(p-nitro-benzyliden)-p-hydroxy-anilin $1,12 \cdot 10^{-11}$, während sich unter analogen Umständen für das N-(p-nitro-benzyliden)-o-hydroxy-anilin ein Wert von $4,54 \cdot 10^{-11}$ ergibt.